GEORG SCHÄRTEL

Ueber einige Kondensations-Produkte aus Salicyliden- und Hydrocyansalicylidenanilin.

GEOLOGICAL SURVEY
Water Supply Paper 1800
Silicon and Hydrogen

Über einige
Kondensationsprodukte aus Salicyliden- und Hydrocyansalicylidenanilin.

Von der

K. Technischen Hochschule zu München

zur Erlangung der Würde eines

DOKTORS DER TECHNISCHEN WISSENSCHAFTEN

(Doktor-Ingenieurs)

genehmigte Dissertation.

ACAD. LUDWIG MAX. BIBL.

Vorgelegt von

Georg Schärtel

gepr. Lehramtskandidat aus **Weiden.**

Referent:
Prof. Dr. Andreas Lipp.

Korreferent:
Prof. Dr. Wilhelm Muthmann.

Tag der mündlichen Prüfung: 3. Dezember 1908.

München 1908.

Kgl. Hof- und Universitäts-Buchdruckerei von Dr. C. Wolf & Sohn.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41555409_0023

Meinen lieben Eltern

aus tiefster Dankbarkeit gewidmet.

Vorliegende Arbeit wurde im organisch-chemischen Laboratorium der K. Technischen Hochschule zu München ausgeführt.

Dem Vorstande des genannten Instituts Herrn Professor Dr. Andreas Lipp drücke ich an dieser Stelle für die freundlichen Ratschläge und das stete Wohlwollen meinen verbindlichsten Dank aus.

Zu grossem Danke bin ich auch Herrn Professor Dr. G. Rohde, auf dessen Anregung und unter dessen liebenswürdiger Leitung nachstehende Arbeit entstand, verpflichtet.

Einleitung.

Angeregt durch die zwischen Aldehyden und Schiffschen Basen der allgemeinen Form:

$$R \cdot CH = N \cdot R_1$$

vielfach hervortretenden Analogien, haben W. v. Miller und Plöchl bekanntlich versucht, Schiffsche Basen vom Typus des Benzylidenanilins mittels Cyankalium im Sinne der Benzoinreaktion zusammenzulagern,[1]) gelangten jedoch hiebei nicht zu den erwarteten Benzoinverbindungen der allgemeinen Form:

$$\begin{array}{l} R \cdot CH \cdot NH \cdot R_1 \\ \quad | \\ R \cdot C = N \cdot R_1, \end{array}$$

sondern erhielten Produkte, die empirisch der Zusammensetzung:

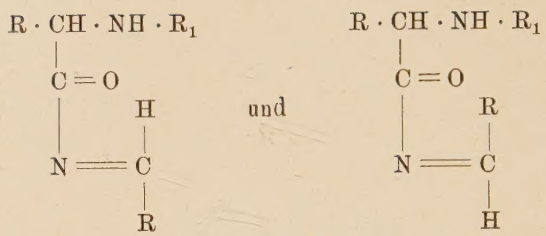
$$\begin{array}{l} R \cdot CH \cdot NH \cdot R_1 \\ \quad | \\ C \equiv N \end{array} \quad + R \cdot CHO$$

entsprechen und sich aus diesen Komponenten auch aufbauen liessen.[2]) Gewöhnlich traten diese Verbindungen in zwei isomeren ineinander umwandelbaren Formen auf. Daneben konnte ferner stets auch eine Säure isoliert werden, die sich durch ein Plus der Bestandteile der Ameisensäure von den vorigen Verbindungen unterscheidet. Die letzteren fassen W. v. Miller und Plöchl als substituierte Säureamide auf, die im Sinne der Formeln:

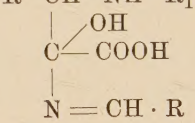
---

[1]) Ber. 29, 1729 (1896).

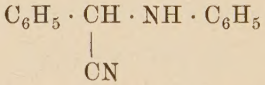
[2]) Ber. 29, 1730 (1896); Ber. 31, 2699 (1898).



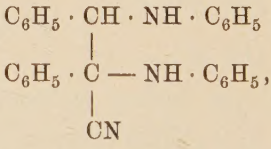
stereoisomer sein sollen.[1]) Der Säure erteilen sie die Konstitution:



Gegenüber diesem die Analogie mit den Aldehyden völlig durchbrechenden Verhalten der aromatischen Schiffschen Basen erscheint bemerkenswert, dass Benzylidenanilin und das durch Blausäureanlagerung daraus entstehenden Hydrocyanbenzylidenanilin:



unter geeigneten Bedingungen ohne Schwierigkeit nach Art der Benzoinbildung verknüpft werden können. Das hiebei entstehende Produkt ist das Dianilido-μ-cyanhydrobenzoin von der Konstitution:



das zuerst von Rhomberg[3]) erhalten wurde, als er versuchte, der von W. v. Miller und Plöchl bewerkstelligten zweiten Synthese ihrer oben erwähnten Verbindungen durch Anwendung von Ketonen statt Aldehyden eine weitere Ausdehnung zu geben.

---

[1]) Ber. 29, 1733 (1896).

[2]) Ber. 29, 1732 (1896).

[3]) Rhomberg, Beiträge zur Kenntnis des Benzylidenanilinnitrils. Von der der Kgl. Techn. Hochschule zu München genehmigte Dissertation. Dornbirn 1903.

Rhomberg erkannte alsbald, dass bei der Bildung des von ihm erhaltenen Produktes lediglich das Hydrocyanbenzylidenanilin eine Rolle spielt und erschloss durch den unter Blausäureabspaltung und Wasserstoffverlust erfolgenden Abbau seiner Verbindung zu Benzildianil:

$$\begin{array}{l} C_6H_5 \cdot CH \cdot NH \cdot C_6H_5 \\ \quad | \\ C_6H_5 \cdot C \cdot NH \cdot C_6H_5 \\ \quad | \\ \quad CN \end{array} \longrightarrow \begin{array}{l} C_6H_5 \cdot C = N \cdot C_6H_5 \\ \quad | \\ C_6H_5 \cdot C = N \cdot C_6H_5 \end{array}$$

die Konstitution derselben.

Eine befriedigende Darstellung des Produktes im Sinne der Benzoinsynthese gelang aber erst Flessa, und zwar am besten so, dass molekulare Mengen von Benzylidenanilin und Hydrocyanbenzylidenanilin, nachdem sie mit etwa $^1/_3$ des Gemisches an Cyankalium innig verrieben worden waren, in alkoholischer Suspension während acht Tagen bei gewöhnlicher Temperatur aufeinander einwirken gelassen wurden.[1])

Da die Ausbeute, die unter diesen Bedingungen erhalten wurde, bis zu 85 % der Theorie betrug, so versuchte Flessa nun auch mit Benzylidenanilin allein eine Benzoinsynthese in entsprechender Weise zu erzielen und vermochte in der Tat auf dem angegebenen Wege die Reaktion zu verwirklichen. Allerdings entsteht das Benzoinanilanilid, welches gemäss der Gleichung:

$$\begin{array}{l} C_6H_5 \cdot CH = N \cdot C_6H_5 \\ \quad + \\ C_6H_5 \cdot CH = N \cdot C_6H_5 \end{array} = \begin{array}{l} C_6H_5 \cdot CH \cdot NH \cdot C_6H_5 \\ \quad | \\ C_6H_5 \cdot C = N \cdot C_6H_5 \end{array}$$

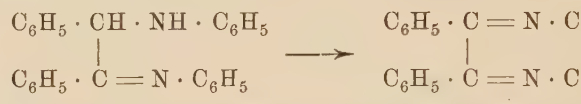
das Produkt der Benzoinreaktion des Benzylidenanilins repräsentiert, nur in untergeordneter Weise, während das Hauptprodukt der Reaktion wiederum Dianilido-μ-cyanhydrobenzoin ist.

Das Ergebnis von Flessa ist insofern wertvoll, als es zeigt, dass die Analogie zwischen Aldehyden und Schiffschen Basen

[1]) Flessa, Über die Konstitution des Dianilido-μ-cyanhydrobenzoins und homologe Verbindungen, pag. 9 u. 18. Von der Kgl. Techn. Hochschule zu München genehmigte Dissertation. Nürnberg 1905.

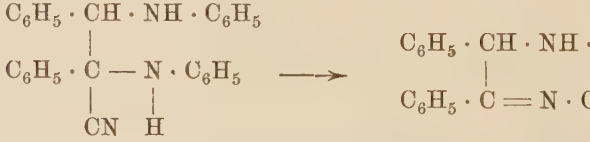
hinsichtlich der Benzoinreaktion nicht völlig aufgehoben ist. Nicht unwahrscheinlich ist es, dass die geringe Neigung der Schiffschen Basen zur Benzoinbildung darauf zurückzuführen ist, dass in ihnen das Wasserstoffatom der Methingruppe fester gebunden ist, wie in den Aldehyden.

Infolge der grossen Neigung des Benzoinanilanilids sich zu Benzildianil zu oxydieren:

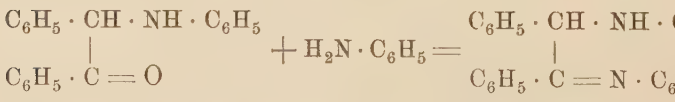


ist es Flessa nicht gelungen, erstere Verbindung in reiner Form zu isolieren.

Dagegen hat Bernhard die Verbindung, welche derbe goldgelbe Krystalle bildet und in feuchtem und namentlich zerriebenem Zustand eine eigentümlich leuchtend grünlichgelbe Nuance besitzt[1]), sowohl durch Abspaltung von Blausäure aus Dianilido-μ-cyanhydrobenzoin:



wie auch synthetisch durch Kondensation von Benzoinanilid mit Anilin im Sinne der Gleichung:



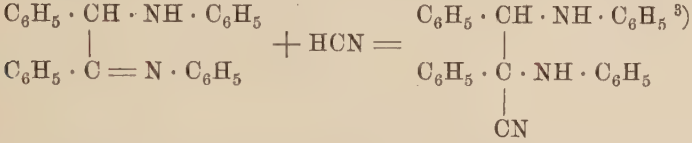
in reiner Form dargestellt und mit dem von Flessa erhaltenen Produkt vollständig übereinstimmend gefunden.[2]) Besonders charakteristisch ist dafür seine schon erwähnte ausserordentlich

---

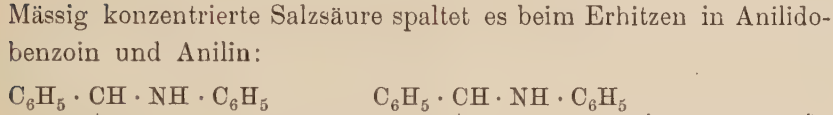
[1]) Bernhard, Über einige zum Dianilido-μ-cyanhydrobenzoin in Beziehung stehende Verbindungen, pag. 15, 31. Von der Kgl. Techn. Hochschule zu München genehmigte Dissertation. München 1906.

[2]) Bernhard, Dissertation, pag. 14—17 u. 20—23.

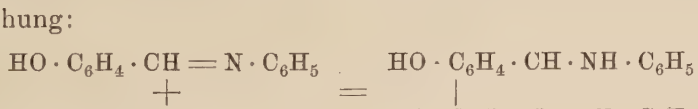
leichte Oxydierbarkeit zu Benzildianil,[1]) infolge deren es sich sowohl bei seiner Gewinnung wie beim Umkrystallisieren nur dann rein erhalten lässt, wenn man es hiebei durch Kohlensäure sorgfältig vor Luftzutritt schützt.[2]) Durch Anlagerung von Blausäure wird es wieder in Dianilido-μ-cyanhydrobenzoin zurückverwandelt:



Mässig konzentrierte Salzsäure spaltet es beim Erhitzen in Anilidobenzoin und Anilin:



Die von Flessa verwirklichte Benzoinsynthese mittels Benzylidenanilin ist nach der Literatur nicht die erste ihrer Art. Schon in einer 1901 von O. Schwab veröffentlichten Notiz über Kondensationen des Orthooxybenzylidenanilins[5]) findet sich vielmehr die Angabe, dass die genannte Verbindung unter geeigneten Bedingungen befähigt ist, sich mit sich selbst im Sinne der Gleichung:



zu vereinigen.

Nun zeigt aber das Produkt, das Schwab für die Benzoinverbindung des Salicylidenanilins hält, nach Untersuchungen von Bernhard gegenüber dem Benzoinanilanilid eine auffallende Be-

[1]) Bernhard, Dissertation, pag. 34. Vgl. ferner Lachowicz, Wiener Monatshefte 14, 283 (1893).

[2]) Bernhard, Dissertation, pag 15 u. 21.

[3]) Bernhard, Dissertation, pag. 30 u. 31.

[4]) Bernhard, Dissertation, pag. 17—19.

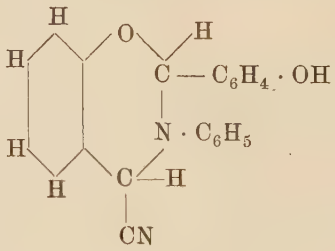
[5]) Ber. 34, 839 (1901), Mitteilung aus dem organischen Laboratorium der Kgl. Universität Würzburg.

ständigkeit gegen oxydierende Einflüsse.[1]) Eine weitere Verschiedenheit besteht darin, dass ersteres Produkt im Gegensatz zum Benzoinanilanilid einer Anlagerung von Blausäure unfähig ist[2]) und schliesslich wird Benzylidenanilin unter den Bedingungen, die zur Verbindung von Schwab führen, statt in Benzoinanilanilid stets in Dianilido-μ-cyanhydrobenzoin übergeführt.[3])

Diese Tatsachen legen den Schluss nahe, dass beide Verbindungen eine ungleichartige Struktur besitzen und da die Konstitution der als Benzoinanilanilid angesprochenen Verbindung durch Aufbau und Abbau dieser Verbindung von Bernhard zweifellos festgestellt ist, während Schwab die Konstitution seines Produktes, ausser auf die gelbe Farbe desselben nur auf eine Analyse und Molekulargewichtsbestimmung stützen kann,[4]) so dürfen berechtigterweise, Zweifel darein gesetzt werden, ob dem Produkt von Schwab die für dasselbe in Anspruch genommene Konstitution wirklich zukommt.

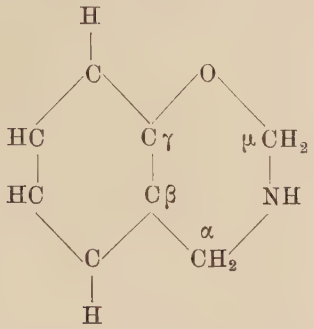
Aus diesen Gründen unterzog ich auf Veranlassung des Herrn Professor Dr. G. Rohde das Schwabsche Kondensationsprodukt einer eingehenden Untersuchung und konnte in der Tat feststellen, dass die Konstitution desselben eine ganz andere ist, wie Schwab angenommen hat.

Mit grösster Wahrscheinlichkeit entspricht das Produkt der Formel:



[1]) Bernhard, Dissertation, pag. 25.
[2]) Bernhard, Dissertation, pag. 26.
[3]) Flessa, Dissertation, pag. 22; Bernhard, Dissertation, pag. 25.
[4]) Berichte 34, 840 (1901).

ist also ein Derivat des β, γ-Benzdihydrometoxazins[1]):



Im Laufe der Untersuchungen über dieses neue Produkt stiess ich noch auf andere Kondensationsprodukte, welche am Schlusse dieser Arbeit erwähnt werden.

---

[1]) Vergl. V. v. Richter, Lehrbuch der organ. Chemie. 10. Aufl. Bd. II, pag. 788.

Alte und neue Darstellungsweise des Schwabschen Kondensatiousproduktes.

Schwab[1]) erhält sein Kondensationsprodukt, indem er 10 g Orthooxybenzylidenanilin in 30 g Alkohol löst und mit einer Lösung von 4 g Cyankalium in 10 ccm Wasser mehrere Tage stehen lässt. Es bildet sich ein gelbes krystallinisches Produkt, das nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol den Schmelzpunkt 155° besitzt. Die Ausbeute betrug auf Orthodioxybenzoinanilanilid berechnet 50 % der Theorie.

Bei einer Wiederholung des Schwabschen Versuches unter Anwendung der Schüttelmaschine wurde beobachtet, dass das Variieren der Cyankaliummenge die Ausbeute wesentlich beeinflusst. Die beste Ausbeute ergab sich auf Grund wiederholter Versuche, wenn auf 1 Molekül Orthooxybenzylidenanilin $^1/_2$ Molekül Cyankalium einwirkte. Wurde die Cyankaliummenge auf 1 Molekül und darüber gesteigert, so bildete sich ein anderes Produkt, das zwischen 135°—137° schmolz und bei dieser Temperatur Blausäure abspaltete. Das weitere über dieses Produkt wird später gebracht werden.

Anstatt bei der Darstellung des Schwabschen Kondensationsproduktes von Salicylidenanilin direkt auszugehen, kann man sich dieses während der Kondensation aus Salicylaldehyd und Anilin bilden lassen. Diese Methode ermöglicht eine bequeme und rasche Darstellung des Schwabschen Körpers und wird in folgender Weise ausgeführt[2]):

---

[1]) O. Schwab, Ber. 34, 839 (1901).

[2]) Vergl. pag. 27.

Zu einer Lösung von Anilin (1 Mol.) und Salicylaldehyd (1 Mol.) in Alkohol wird eine Lösung von Cyankalium in Wasser ($^1/_2$ Mol.) gegossen und kräftig geschüttelt. Nach etwa 3—4 Stunden hat sich die Bildung des Schwabschen Körpers vollzogen. Das gelbe Produkt wird abgesaugt, mit Alkohol gedeckt und schliesslich mit heissem Wasser ausgewaschen. Auf diese Weise behandelt, hat das Produkt direkt den Schmelzpunkt 155°, wie das als Alkohol umkrystallisierte.

Die nächste Aufgabe bestand nun darin, die von Schwab angegebenen Resultate der Elementaranalyse und Molekulargewichtsbestimmung nachzuprüfen, denn die Ergebnisse dieser beiden Bestimmungen bildeten neben der Farbe, wie schon in der Einleitung bemerkt wurde, die einzige Grundlage für die Konstitution.

Diese Nachprüfung lieferte nun, wie zu erwarten war, zum Teil ganz andere Werte, als Schwab angegeben hat.

Zur Analyse und Molekulargewichtsbestimmung wurde ein Produkt verwendet, das mehrere Male aus Alkohol umkrystallisiert und im Toluolbade bis zur Gewichtskonstanz getrocknet worden war. Während der Analysen wurde die Beobachtung gemacht, dass das Produkt wenig regelmässig verbrennt. Aus diesem Grunde lieferte eine Reihe von Elementaranalysen keine übereinstimmenden Werte.

Die gefundenen Grenzwerte ergeben sich aus folgenden beiden Analysen:

I. 0,1422 g Substanz gaben 0,3933 g CO_2 und 0,0642 g H_2O.
II. 0,1152 g Substanz gaben 0,3270 g CO_2 und 0,0540 g H_2O.

Gefunden:

	I.	II.
C =	75,43 %	77,42 %
H =	5,05 %	5,24 %

Die mittleren und, wie sich später herausgestellt hat, richtigen Werte, werden durch folgende Analysen geliefert:

III. 0,1801 g Substanz gaben 0,5068 g CO_2 und 0,0826 g H_2O, 0,1607 g Substanz gaben bei 19,8° und 719,8 mm 12,9 ccm N.

IV. 0,1485 g Substanz gaben 0,4176 g CO_2 und 0,0712 g H_2O, 0,1207 g Substanz gaben bei 19,6° und 716,3 mm 9,9 ccm N.

Gefunden:		Schwab berechnet auf:	Schwab gefunden:
		$HO \cdot C_6H_4 \cdot CH \cdot NH \cdot C_6H_5$ | $HO \cdot C_6H_4 \cdot C = N \cdot C_6H_5$	
III.	IV.		
C = 76,75 %	76,69 %	C = 79,19 %	C = 79,15 %
H = 5,13 %	5,36 %	H = 5,58 %	H = 4,48 %
N = 8,69 %	8,85 %	N = 7,11 %	N = 7,35 %

Die Molekulargewichtsbestimmungen wurden nach der Siedepunktsmethode von Landsberger ausgeführt. Als Lösungsmittel wählte ich Aceton.

I. 1,3191 g Substanz in 11,1609 g Aceton ergaben eine Erhöhung der Siedetemperatur um 0,570°,

II. 1,2260 g Substanz in 15,0740 g Aceton eine Erhöhung um 0,405°.

Gefunden:		Schwab gefunden:
I.	II.	
M = 344,	335;	M = 340, 345.

In dieser Beziehung ergab sich also Übereinstimmung.

Spaltung des Schwabschen Kondensationsproduktes.

Zur Ermittlung der Struktur des Schwabschen Körpers versuchte ich durch Spaltung ein Abbauprodukt zu erhalten, welches auf die Konstitution einen sicheren Schluss ziehen liess.

Nach vielen vergeblichen Versuchen gelang eine glatte Spaltung in ätherischer Lösung mittels konzentrierter Salzsäure. Als Spaltprodukte wurden Salicylaldehyd:

$$HO \cdot C_6H_4 \cdot CHO$$

und das Säureamid des Hydrocyansalicylidenanilins (Orthooxybenzylanilinkarbonamid):

$$HO \cdot C_6H_4 \cdot CH \cdot NH \cdot C_6H_5$$
$$|$$
$$O = C \cdot NH_2$$

erhalten, letzteres natürlich in Form seines salzsauren Salzes.

Bei der Ausführung der Spaltung wurde in folgender Weise verfahren:

5 g Schwabscher Körper wurden in Äther gelöst und zu dieser Lösung 20 g konzentrierte Salzsäure unter Eiskühlung und stetem Schütteln zutropfen gelassen. Die gelbe ätherische Lösung wurde zuerst violettrot, dann grün, rot und schliesslich hellgelb. Das Ende der Spaltungsreaktion war eingetreten, sobald die ätherische Schichte die letztere Farbe zeigte. In der Salzsäureschichte hatte sich dann ein grünlich-weisses Produkt, das salzsaure Salz des Säureamids, abgeschieden.

Die Ätherschichte wurde im Scheidetrichter abgetrennt, mit Wasser mehrmals gewaschen und der Äther schliesslich mittels entwässertem Natriumsulfat getrocknet. Beim Abdestillieren des Äthers blieb Salicylaldehyd zurück, dessen Menge 1 g betrug. Zur näheren Charakterisierung wurde aus demselben das Salicylidenanilin:

$$HO \cdot C_6H_4 \cdot CH = N \cdot C_6H_5$$

dargestellt, das sich durch bestimmte Krystallform, Farbe und den Schmelzpunkt von 51° auszeichnet.

Die Salzsäureschichte wurde öfters mit Äther durchgeschüttelt, das abgeschiedene salzsaure Salz des Säureamids abgesaugt, dann mit wenig 95%igem Alkohol und schliesslich mit einem Gemisch von Alkohol und Äther gewaschen. Durch wiederholtes Umkrystallisieren aus Alkohol erhält man ein weisses Produkt mikroskopisch kleiner Nadeln vom Schmelzpunkt 183°. Die Ausbeute betrug 3 g.

Zur Analyse wurde ein reines bei 100° getrocknetes Produkt gebracht. Diese ergab folgende Werte:

I. 0,1521 g Substanz gaben 0,3360 g CO_2 und 0,0833 g H_2O,
0,1428 g Substanz gaben bei 21,8 g und 717,9 mm 13,5 ccm N.
II. 0,1627 g Substanz gaben 0,3597 g CO_2 und 0,0872 g H_2O,
0,1154 g Substanz gaben bei 22,2° und 716,6 mm 11,0 ccm N.
Chlorbestimmung: 0,1800 g Substanz gaben 0,0917 g AgCl.

Gefunden:		Berechnet auf $C_{14}H_{14}N_2O_2 \cdot HCl$:
I.	II.	
C = 60,25 %	60,29 %	C = 60,32 %
H = 6,12 %	5,99 %	H = 5,38 %
N = 10,10 %	10,15 %	N = 10,05 %
Cl = 12,60 %	—	Cl = 12,76 %

Die Isolierung des Säureamids aus dem salzsauren Salz machte grosse Schwierigkeiten. Die Versuche, die freie Base durch Eintragen des salzsauren Salzes in verdünnte Natronlauge zu gewinnen, lieferte stets ein harziges Produkt. Durch wiederholte Versuche gelang die Reindarstellung der Base aber schliesslich doch, wenn auch unter bedeutenden Substanzverlusten.

Das salzsaure Salz des Säureamids wurde zu diesem Zwecke unter Eiskühlung in verdünnter Natronlauge gelöst und unter starker Eiskühlung in die filtrierte Lösung Kohlensäure eingeleitet. Das Säureamid fällt in weissen Flocken aus, bekommt aber beim Absaugen einen Stich ins Gelbe und nimmt harzige Beschaffenheit an. Es wurde ohne weiteres Auswaschen auf einem Tonteller abgepresst und im Exsiccator getrocknet. Hiebei wurde es allmählich fest und spröde.

Aus Benzol krystallisiert das trockene Produkt in weissen Nadeln. Diese Krystalle haben die Eigenschaft, mit einem Gehalt an Benzol zu krystallisieren, wie man deutlich erkennt, wenn man eine grössere Probe des Produktes im Reagenzglase erhitzt. Der Schmelzpunkt dieses benzolhaltigen Produktes liegt bei ca. 63°. Geht man mit der Temperatur höher, so beobachtet man bei ca. 90° das Auftreten von Dampfbläschen, deren Bildung auf der Abspaltung des Benzols beruht. Das wieder erstarrte Produkt schmilzt nun erst gegen 126°.

Da die Austreibung des Benzols durch Erhitzen ein gelbstichiges Produkt liefert, wird das Benzol entfernt, indem man das Säureamid in wenig Äther löst und mittels Petroläther wieder ausfällt. Nach mehrmaliger Wiederholung dieser Operation erhält man ein rein weisses Produkt mikroskopisch kleiner Nadeln vom Schmelzpunkt 126,5°. Bei längerem Liegen an der Luft zeigt das Säureamid hygroskopische Eigenschaften.

Diese etwas umständliche und zeitraubende Art und Weise der Reindarstellung des benzolfreien Produktes muss eingehalten werden; denn versucht man das Umkrystallisieren aus Benzol zu umgehen und sofort in Äther zu lösen und mit Petroläther zu fällen, so erhält man stets ein harziges Produkt.

Die Analyse des bei 90° getrockneten Produktes ergab folgende Resultate:

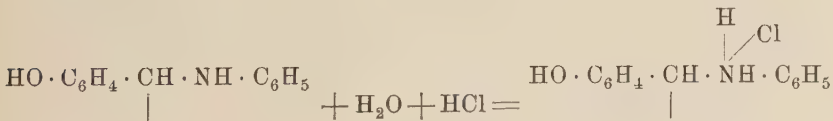
0,1362 g Substanz gaben 0,3470 g CO_2 und 0,0745 g H_2O,
0,0944 g Substanz gaben bei 23° und 718,5 mm 10,1 ccm N.

Gefunden:	Berechnet auf $C_{14}H_{14}N_2O_2$:
C = 69,48 %	C = 69,42 %
H = 6,12 %	H = 5,78 %
N = 11,38 %	N = 11,57 %

Synthese des Säureamids aus Hydrocyansalicylidenanilin.

Da das Säureamid des Hydrocyansalicylidenanilins noch nicht bekannt war, musste es auf synthetischem Wege dargestellt werden, um den Beweis zu erbringen, dass es wirklich bei der Spaltung der Verbindung von Schwab entsteht.

Zu diesem Ende wurde versucht, das Nitril des Salicylidenanilins zum Säureamid zu verseifen. Die Verseifung gelang durch konzentrierte Salzsäure, welche das Hydrocyansalicylidenanilin quantitativ in das salzsaure Salz des Säureamids überführt:



Das Nitril wurde nach den Angaben von W. v. Miller und Plöchl[1]) durch Anlagerung von wasserfreier Blausäure an Salicylidenanilin in ätherischer Lösung gewonnen. Die beim Verdunsten des Äthers zurückbleibenden weissen Krystalldrusen nehmen infolge Abspaltung von Blausäure und Rückbildung von Salicylidenanilin einen gelben Ton an. Von dieser Verunreinigung kann das Nitril durch wiederholtes Waschen mit Benzol befreit werden. Das Verhalten entsprach den Angaben von Haarmann.[2]) Aus Benzol krystallisiert es in glänzend weissen Blättchen vom Schmelzpunkt 115°. Bei schnellem Erhitzen steigt der Schmelzpunkt auf 117°, wobei Zersetzung eintritt.

10 g des so gewonnenen rein weissen Produktes wurden nach und nach in 100 g konzentrierte Salzsäure eingetragen. Während des Eintragens ballte sich das Nitril teigig zusammen und ging sodann, namentlich beim Schütteln oder Zerdrücken mit einem Glasstab, in Lösung. Kurze Zeit nachher, öfters aber auch schon während des Eintragens, begann die Ausscheidung eines weissen, krystallinischen Niederschlags. Nach 2—3 Tagen war die Ausscheidung vollendet.

Das weisse Produkt zeigte beim Umkrystallisieren aus Alkohol den Schmelzpunkt 183° und stimmte in Krystallform und Eigenschaften vollkommen mit dem durch Spaltung des Schwabschen Körpers gewonnenen salzsauren Säureamid überein. Die Abscheidung und Reindarstellung des Amids selbst wurde in derselben Weise ausgeführt, wie bei der Gewinnung des aus dem Schwabschen Körper erhaltenen Säureamids. Aus Benzol umkrystallisiert, zeigte es, wie dieses, Benzolgehalt und schmolz bei ca. 63°. Ebenso stimmte das benzolfreie Produkt im Schmelzpunkt vollkommen überein (Schmelzpunkt 126,5°).

Die Analyse des letzteren lieferte folgende Werte:

0,1234 g Substanz gaben 0,3137 g CO_2 und 0,0648 g H_2O,

0,0914 g Substanz gaben bei 22,5° und 720,0 mm 9,8 ccm N.

---

[1]) Ber. 31, 2700 (1898).

[2]) Ber. 6, 339 (1873).

Gefunden:	Berechnet auf $C_{14}H_{14}N_2O_2$:
C = 69,33%	C = 69,42%
H = 5,87%	H = 5,78%
N = 11,45%	N = 11,57%.

Synthese des Schwabschen Körpers aus Hydrocyansalicylidenanilin und Salicylaldehyd.

Die Spaltung des Schwabschen Körpers durch konzentrierte Salzsäure hat den Beweis dafür geliefert, dass die von Schwab angegebene Struktur seines Kondensationsproduktes als Orthodioxybenzoinanilanilid:

$$\begin{array}{l} HO \cdot C_6H_4 \cdot CH \cdot NH \cdot C_6H_5 \\ \quad\quad\quad\quad\quad\quad | \\ HO \cdot C_6H_4 \cdot C = N \cdot C_6H_5 \end{array}$$

unrichtig ist.

Bei der Spaltung treten Salicylaldehyd und das Säureamid des Hydrocyansalicylidenanilins auf. Es erschien daher nicht ausgeschlossen, dass man aus denselben das Kondensationsprodukt auch wieder würde aufbauen können.

Da die Versuche, die in dieser Richtung angestellt wurden, aber misslangen, ergab sich auf Grund der Tatsache, dass die Bildung des Säureamids bei seiner Synthese und bei der Spaltung des Schwabschen Körpers immer erst nach einiger Zeit erfolgt, der Gedanke, dass vielleicht das dem Amid zu Grunde liegende Nitril und Salicylaldehyd die primären Spaltprodukte seien, und es wurde daher nunmehr versucht, aus diesen den Schwabschen Körper aufzubauen.

Diese Versuche waren in der Tat von Erfolg begleitet und bestätigten obige Vermutung.

10g Hydrocyansalicylidenanilin wurden in alkoholischer Lösung mit 5,5 g Salicylaldehyd und mit einer Lösung von 2 g Kali in wenig Wasser in der Schüttelmaschine bei Zimmertemperatur geschüttelt. Schon nach kurzer Zeit bemerkte man die Ausscheidung eines gelben krystallinischen Produktes, dessen Menge sich all-

mählich vermehrte; gleichzeitig färbte sich, wie bei der Bildung des Schwabschen Körpers die Lösung orangerot. Das Produkt wurde abgesaugt, mit Alkohol gedeckt und mit heissem Wasser ausgewaschen. Seine Identität mit dem Schwabschen Produkt ergab sich durch seinen bei 155° liegenden Schmelzpunkt, durch seine Farbe, durch seinen vollständig übereinstimmenden Habitus und durch seine Spaltung in Salicylaldehyd und das Säureamid des Hydrocyansalicylidenanilins.

Dieses wichtige Ergebnis zeigte im Verein mit der Spaltung und der Elementaranalyse den Weg, auf welchem schliesslich ein Einblick in die Struktur des Schwabschen Körpers gewonnen wurde:

Die aus den Analysen berechneten Zahlen zwingen zu der Annahme, dass Hydrocyansalicylidenanilin und Salicylaldehyd das Schwabsche Kondensationsprodukt nur unter Wasseraustritt liefern:

$$\underset{\text{Hydrocyansalicyliden-anilin.}}{C_{14}H_{12}N_2O} + \underset{\text{Salicyl-aldehyd.}}{C_7H_6O_2} = \underset{\text{Schwabscher Körper.}}{C_{21}H_{16}N_2O_2} + H_2O$$

Nur unter dieser Voraussetzung lassen sich die gefundenen Analysenwerte und die Zahlen der Molekulargewichtsbestimmung unterbringen:

Berechnet auf $C_{21}H_{16}N_2O_2$:	Gefunden[1]):
C = 76,83%	C = 76,75%; 76,69%
H = 4,88%	H = 5,13%; 5,36%
N = 8,54%	N = 8,69%; 8,85%

Molekulargewichtsbestimmung[2]):

Berechnet:	Gefunden:
M = 328	M = 344; 335.

Die weiteren Untersuchungen ergaben, dass der Schwabsche Körper nur eine Hydroxylgruppe enthält. Es konnte nämlich nur ein Mononatriumsalz, eine Monobenzoylverbindung

[1]) Siehe pag. 16.
[2]) Siehe pag. 16.

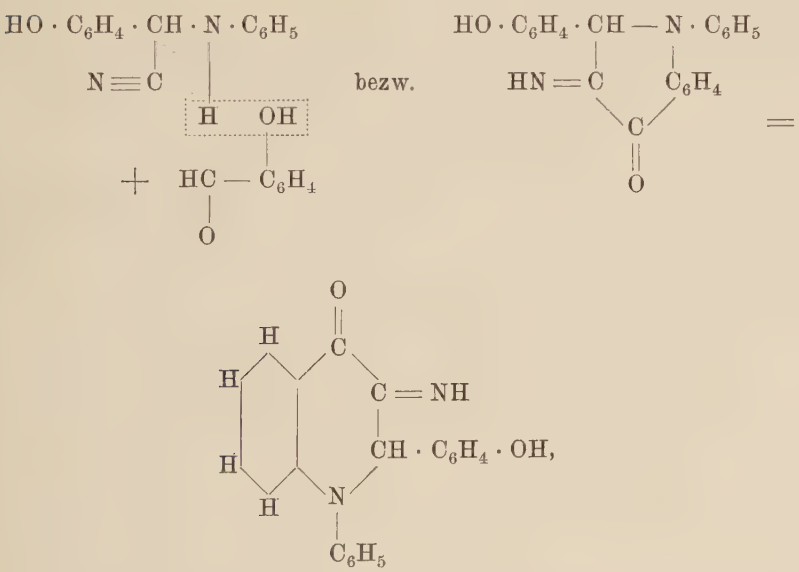
und eine Monobenzolsulfosäureverbindung daraus dargestellt werden[1]):

$C_{21}H_{15}N_2O \cdot OH$; $C_{21}H_{15}N_2O \cdot ONa$; $C_{21}H_{15}N_2O \cdot OCO \cdot C_6H_5$;
Schwabscher Körper. Natriumsalz. Benzoylverbindung.

$C_{21}H_{15}N_2O \cdot O \cdot SO_2 \cdot C_6H_5$.
Benzolsulfoverbindung.

Diese Tatsachen lassen bezüglich der Einwirkung von Hydrocyansalicylidenanilin und Salicylaldehyd aufeinander nur 2 Fälle zu. Entweder ist es die Hydroxylgruppe des Salicylaldehyds, welche mit dem Imodowasserstoff des Hydrocyansalicylidenanilins unter Wasseraustritt den Schwabschen Körper liefert:

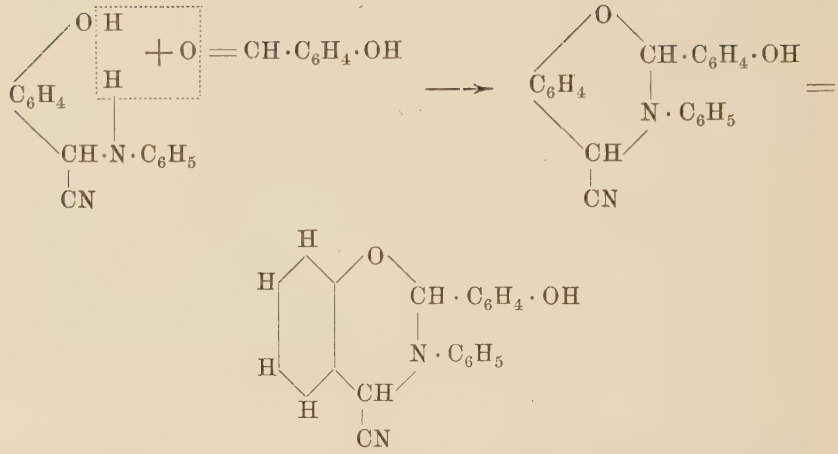
I.



oder es beteiligt sich die Hydroxylgruppe des Hydrocyansalicylidenanilins an der Wasserbildung. Im letzteren Falle muss der Sauerstoff zur Wasserbildung von der Karbonylgruppe des Salicylaldehyds geliefert werden:

[1]) Siehe pag. 37—39.

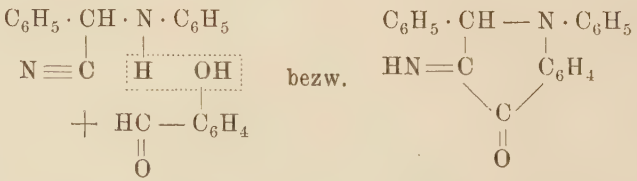
II.



Andere Fälle der Kondensation sind nicht möglich, da es sonst nicht gelingt, für das Verhalten und die Synthese eine Erklärung zu finden. Die Beteiligung des Imidowasserstoffs an der Kondensation findet übrigens durch die Arbeiten von M. Betti,[1]) welche weiter unten erwähnt werden, eine Stütze.

Die Frage, welche der obigen Konstitutionen dem Schwabschen Körper zukommt, wird durch folgende Betrachtungen und Versuche entschieden.

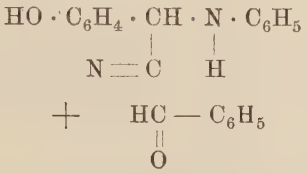
Nimmt man Fall I als richtig an, so ergibt sich, dass man ein Analogon des Schwabschen Körpers erhalten muss, wenn man Salicylaldehyd mit Hydrocyanbenzylidenanilin zu kondensieren versucht:



Umgekehrt darf aber Benzaldehyd, da demselben die Hydroxylgruppe fehlt, mit Hydrocyansalicylidenanilin kein

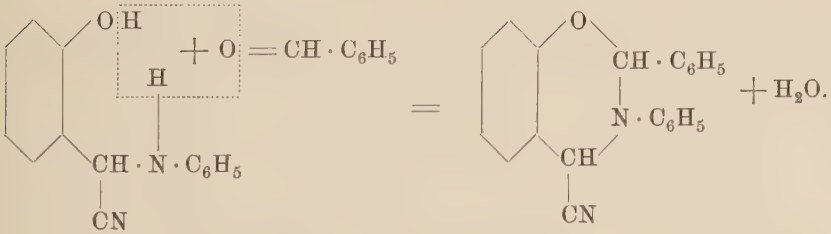
[1]) M. Betti, Zentralblatt 1901. Bd. II, 347 und 1009.

entsprechendes Produkt liefern, wie ein Blick auf die nebenstehende Formel lehrt:



Die beiden Versuche, die dieser Überlegung gemäss angestellt wurden, ergaben, dass zwischen Salicylaldehyd und Hydrocyanbenzylidenanilin keine Kondensation eintritt, wohl aber zwischen Benzaldehyd und Hydrocyansalicylidenanilin. Dieses Kondensationsprodukt stellte ferner ein absolutes Analogon[1]) des Schwabschen Körpers dar.

Diese Tatsache ist nur möglich, wenn Fall II für die Konstitution des Schwabschen Körpers zutrifft. Die Kondensation zwischen Hydrocyansalicylidenanilin und Benzaldehyd wird dann durch folgende Formel dargestellt:

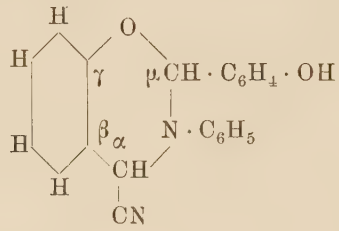


Diese Synthese stellt eine neue Kondensation, unter Ringbildung von (aromatischen) Aldehyden mit Körpern vom Typus des Hydrocyansalicylidenanilins dar. Als Grundform des hiebei entstehenden heterocyklischen Ringes ist der Metoxazinring:

[1]) Vergl. pag. 39.

anzunehmen, dessen Atome im Lehrbuch von V. v. Richter[1]) in obiger Weise bezeichnet werden.

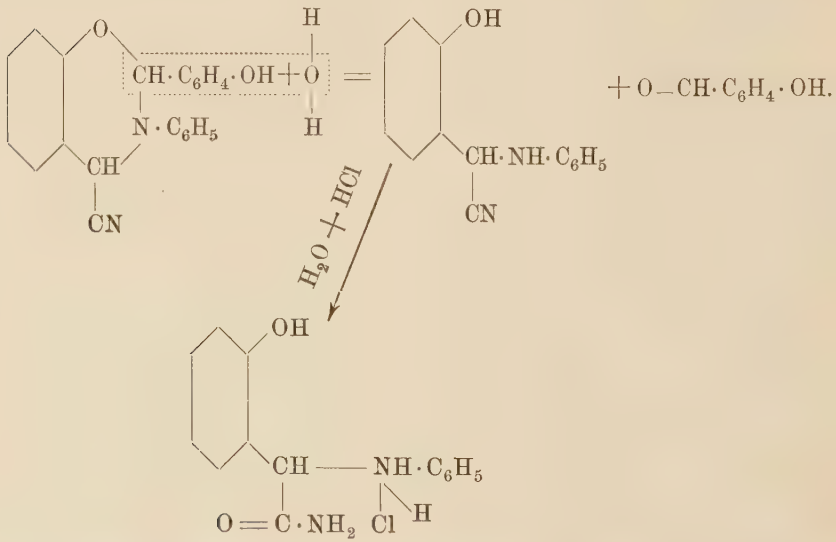
Der rationelle Name für den Schwabschen Körper:



ist nach dieser Bezeichnungsweise:

μ-Orthooxyphenyl-N-phenyl-α-cyano-βγ-phenyldihydrometoxazin.

Die Aufspaltung in Salicylaldehyd und Hydrocyansalicylidenanilin und die Verseifung des letzteren in das Säureamid wird in folgender Weise ausgedrückt:



Aus der Bildungsweise des Schwabschen Körpers ist nun klar ersichtlich, warum bei der Darstellung desselben aus Salicyliden-

[1]) V. v. Richter, Lehrb. d. org. Chemie. 10. Aufl. Bd. II, S. 788.

anilin das Variieren der Cyankaliummenge die Ausbeute so wesentlich beeinflusste.

Wie bei den Darstellungsweisen des Schwabschen Körpers mitgeteilt wurde, habe ich denselben durch Einwirkung von Cyankaliumlösung auf ein molekulares Gemisch von Salicylaldehyd und Anilin in alkoholischer Lösung erhalten. Hinsichtlich dieser Darstellung ergibt sich nunmehr insofern eine richtigere Vorschrift, als aus der Konstitution des Schwabschen Körpers ersichtlich ist, dass die Ausbeute wesentlich gesteigert werden kann, wenn auf 2 Moleküle Salicylaldehyd, 1 Molekül Anilin und 1 Molekül Cyankalium einwirkt.

Wird bei der Darstellung in dieser Weise verfahren, so ergeben 10 g Salicylaldehyd (2 Mol.), 3,8 g Anilin (1 Mol.) und 2,5 g Cyankalium (1 Mol.) an Schwabschen Körper eine Ausbeute von 10 g = 74% der Theorie.

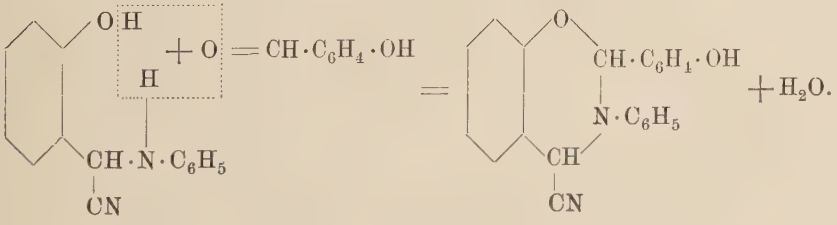
Der Reaktionsmechanismus ist dabei offenbar folgender: 1 Molekül Salicylaldehyd und 1 Molekül Anilin vereinigen sich zur Schiffschen Base:

$$HO \cdot C_6H_4 \cdot CHO + H_2N \cdot C_6H_5 = HO \cdot C_6H_4 \cdot CH = N \cdot C_6H_5 + H_2O.$$

Das Cyankalium ist in Lösung hydrolytisch gespalten. Die dabei auftretende freie Blausäure lagert sich sofort an das Salicylidenanilin unter Nitrilbildung an:

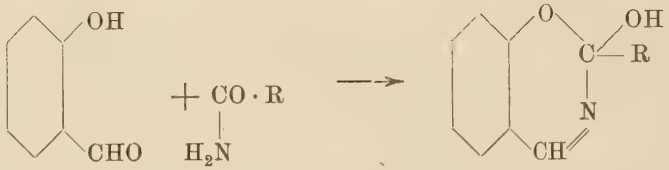
$$HO \cdot C_6H_4 \cdot CH = N \cdot C_6H_5 + HCN = HO \cdot C_6H_4 \cdot \underset{CN}{CH} \cdot \underset{H}{N} \cdot C_6H_5.$$

Auf dieses Nitril wirkt nun unter dem kondensierenden Einfluss des bei der hydrolitischen Spaltung des Cyankaliums entstandenen Kaliumhydroxyds das zweite Molekül Salicylaldehyd unter Bildung des Metoxazins:

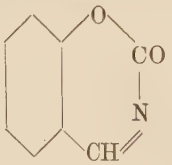


Wie aus der Synthese des μ-Orthooxyphenyl-N-phenyl-α-cyano-βγ-phenyldihydrometoxazins ersichtlich ist, wird der Sauerstoff des Hydrocyansalicylidenanilins zum Brückensauerstoff unter Bildung eines heterocyklischen Ringes.

Eine ähnliche Reaktion der Hydroxylgruppe des Salicylaldehyds unter Ringbildung wurde von F. Cebrian[1]) beobachtet. Derselbe kondensierte Salicylaldehyd mit Säureamiden unter dem Einfluss von entwässertem Natriumacetat durch Erhitzen im Ölbade auf 130—140°:



Diesem Kondensationsprodukt liegt der Cumarazinring:



zu Grunde.

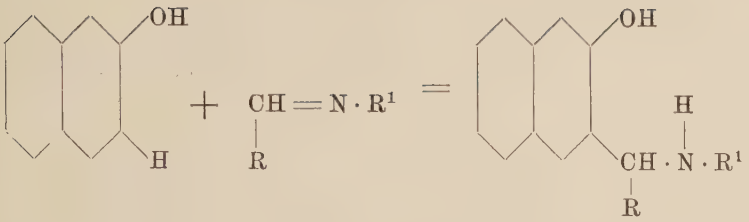
Derivate, welche sich vom Metoxazinring ableiten und in ihrer Zusammensetzung unseren Metoxazinen ausserordentlich ähnlich sind, wurden von M. Betti[2]) auf synthetischem Wege gewonnen. Dieser Forscher brachte 1 Molekül β-Naphtol mit 2 Molekülen Aldehyd und 1 Molekül Ammoniak oder Amin in Reaktion. Bei dieser Kondensation, welche in alkoholischer Lösung ausgeführt wurde, konnten drei Reaktionphasen beobachtet werden.

Es bildet sich zuerst die Schiffsche Base:

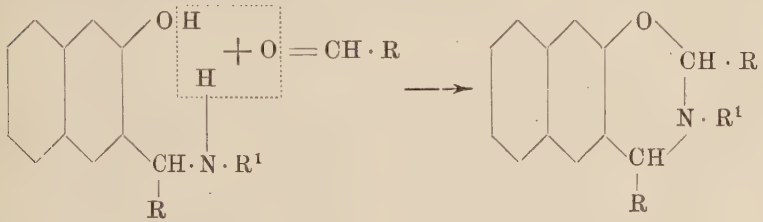
$$R \cdot CH = N \cdot R^1.$$

Diese Base addiert sich an β-Naphtol, wobei ein Ringwasserstoffatom wandert:

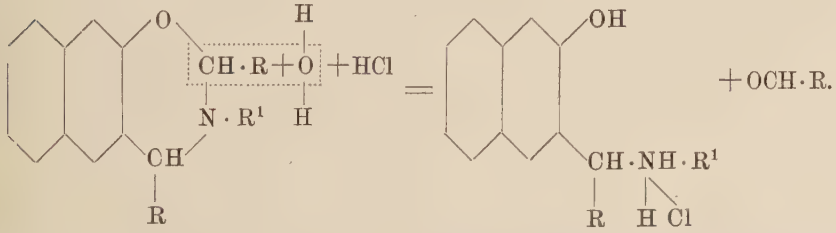
[1]) F. Cebrian, Ber. 31, S. 1592 (1898).
[2]) M. Betti, Zentralblatt 1901. Bd. II, 347 und 1009.



Auf dieses isolierte Zwischenprodukt wirkt nun das zweite Molekül Aldehyd ein, wobei unter Wasseraustritt und Ringbildung nach Analogie der Synthese des Schwabschen Körpers der Sauerstoff der Hydroxylgruppe des β-Naphtols zum Brückensauerstoff wird:

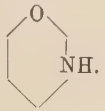


Die Ähnlichkeit dieses Naphtmetoxazins [1]) mit unserem Phenylmetoxazin ergibt sich bestimmt aus der Spaltung des Naphtmetoxazins mit mässig konzentrierter Salzsäure. Bei längerem Kochen damit tritt folgender Zerfall ein:



Die Versuche, die M. Betti anstellte, zu einem Phenylmetoxazin zu gelangen,[2]) indem er in seiner Kondensationsreaktion β-Naphtol durch Phenol ersetzte, misslangen.

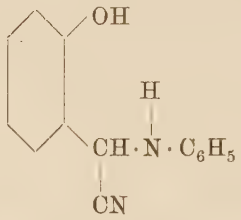
---

[1]) M. Betti bezeichnet den Metoxazinring als 1, 3 Isoxazinring: 

[2]) M. Betti, Zentralblatt 1900. Bd. II pag. 1180.

Weitere Beweise für die Konstitution des Schwabschen Körpers als μ-Orthooxyphenyl-N-phenyl-α-cyano-βγ-phenyldihydrometoxazin.

Aus der im vorigen Kapitel mitgeteilten Synthese der Verbindung von Schwab ergab sich, dass die Bildung dieses Produktes an das Vorhandensein der Hydroxylgruppe und des Imidowasserstoffs des Hydrocyansalicylidenanilins gebunden ist:



Wird daher der Hydroxylwasserstoff oder der Imidowasserstoff des Hydrocyansalicylidenanilins durch einen organischen Rest ersetzt, so darf mit (aromatischen) Aldehyden keine Kondensation eintreten, oder dieselbe muss in anderer Weise verlaufen. Tatsächlich bestätigten die angestellten Versuche vollkommen diese Schlussfolgerungen.

a) Darstellung von Hydrocyanorthomethoxybenzylidenanilin:

$$CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH(CN) \cdot NH \cdot C_6H_5$$

Zur Darstellung dieser Verbindung wurde in folgender Weise verfahren:

Nach A. Kotschalowsky und St. v. Kostanecki[1]) wurde zuerst der Methyläther des Salicylaldehyds hergestellt:

$$CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot CHO.$$

Der Schmelzpunkt dieser Verbindung lag, wie von den Autoren angegeben, bei 38°.

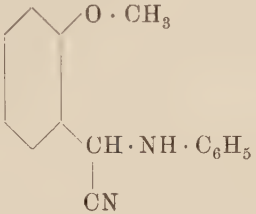
[1]) Ber. 37, 2347 (1904).

Diesen Äther brachte ich nach M. Freund[1]) mit Anilin in Reaktion und erhielt so die Schiffsche Base, das Orthomethoxybenzylidenanilin:

$$CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot CH = N \cdot C_6H_5,$$

wie Freund angibt, als braunes Öl.

Die Anlagerung von Blausäure wurde in ätherischer Lösung ausgeführt, indem letztere mit der dreifachen Menge Blausäure, die theoretisch notwendig ist, mehrere Tage im Eisschrank stehen gelassen wurde. Da aus der Lösung das Nitril sich nicht ausschied, liess ich den Äther bei Zimmertemperatur verdunsten. Das zurückgebliebene schwach gelb gefärbte Öl wurde in 95%igem Alkohol gelöst. Bei langsamem Verdunsten dieser Lösung schied sich das Nitril in farblosen sechsseitigen Tafeln ab. Nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol war der Schmelzpunkt 62° konstant. Das Produkt entspricht der Form:



0,1712 g Substanz gaben 0,4735 g CO_2 und 0,0922 g H_2O,
0,1108 g Substanz gaben bei 20° und 719 mm 12,0 ccm N.

Gefunden:	Berechnet auf $C_{15}H_{14}N_2O$:
C = 75,43%	C = 75,63%
H = 6,02%	H = 5,88%
N = 11,93%	N = 11,76%

Dieses Nitril ist beständiger als das Hydrocyansalicylidenanilin, denn die Abspaltung der Blausäure findet nicht beim Schmelzen, sondern erst bei 160° statt. Dieselbe Beständigkeit zeigt das später zu erwähnende benzoylierte Hydrocyansalicylidenanilin.[2])

---

[1]) Ber. 36, 1537 (1903).

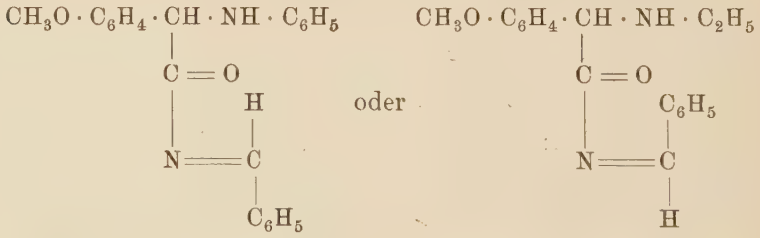
[2]) Siehe pag. 47.

b) Versuch, das Hydrocyanorthomethoxybenzylidenanilin mit Salicylaldehyd und Benzaldehyd zu kondensieren.

Dieser Versuch zeigte einwandfrei, dass durch den Ersatz des Hydroxylwasserstoffs des Hydrocyansalicylidenanilins durch die Methylgruppe die Kondensation mit aromatischen Aldehyden in anderer Richtung verläuft. Während bei dem Kondensationsversuch mit Salicylaldehyd kein krystallisiertes Produkt gefasst werden konnte, wurde bei Anwendung von Benzaldehyd ein neues Derivat isoliert.

5 g Hydrocyanorthomethoxybenzylidenanilin wurden in alkoholischer Lösung mit 2,3 g Benzaldehyd und 0,7 Kali geschüttelt. Nach einigen Tagen hatte sich ein gelblich-weisses Produkt abgeschieden. Dasselbe ist in Alkohol schwer löslich und krystallisiert aus dieser Lösung in weissen seidenglänzenden Nadeln vom Schmelzpunkt 241°.

Dieser hohe Schmelzpunkt liess vermuten, dass die Kondensation im Sinne der von W. v. Miller und Plöchl[1]) entdeckten Reaktion verläuft, so dass, wenn W. v. Millers und Plöchls Ansicht richtig ist, wir es also mit einem substituierten Säureamid, wie solche in der Einleitung ewähnt wurden, zu tun haben:



Die gefundenen Analysenwerte stimmten vollkommen auf diese Annahme:

I. 0,1256 g des bei 100° getrockneten Produktes gaben 0,3520 g CO_2 und 0,0694 g H_2O.

0,0735 g Substanz gaben bei 22° und 719 mm 5,8 ccm N.

II. 0,0688 g Substanz gaben bei 24° und 717 mm 5,3 ccm N.

[1]) Ber. 29, 1733 (1896).

Gefunden:		Berechnet auf $C_{22}H_{20}N_2O_2$:
I.	II.	
C = 76,43%	—	C = 76,75%
H = 6,18%	—	H = 5,81%
N = 8,29%	8,14%.	N = 8,14%.

Die Spaltung des Produktes mit konzentrierter Salzsäure ergab nach Analogie der von W. v. Miller und Plöchl mit ihren Produkten ausgeführten Spaltung, Benzaldehyd, Ammoniak und eine Säure, welche aus Zeitmangel nicht mehr untersucht werden konnte.

c) Versuche zur Gewinnung eines N-methylierten Hydrocyansalicylidenanilins.

Diese Versuche wurden unternommen, nachdem sich gezeigt hatte, dass eine Einführung der Benzoyl- oder Acetylgruppe für den Imidowasserstoff des Hydrocyansalicylidenanilins ohne gleichzeitige Acylierung der Hydroxylgruppe dieser Verbindung nicht möglich ist.

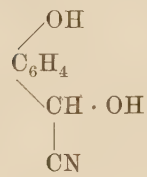
Als Vorbild wählte ich die Darstellung des Methyl-α-cyanobenzylanilins durch Sachs und Goldmann,[1]) die hierbei so verfuhren, dass sie Mandelsäurenitril im geschlossenen Rohr mit Monomethylanilin auf 100° erhitzten:

$$C_6H_5 \cdot \underset{\underset{CN}{|}}{CH} \cdot OH + H\overset{\overset{CH_3}{|}}{N} \cdot C_6H_5 = C_6H_5 \cdot \underset{\underset{CN}{|}}{CH} \cdot \underset{\underset{CH_3}{|}}{N} \cdot C_6H_5 + H_2O.$$

Salicylaldehyd wurde unter Kühlung mit der dreifachen theoretischen Menge wasserfreier Blausäure versetzt und diese Mischung in einer geschlossenen Flasche sich selbst überlassen. Beim langsamen Verdunsten der überschüssigen Blausäure blieb ein fast farbloses Öl zurück, welches nicht mehr den Geruch nach Salicylaldehyd zeigte.

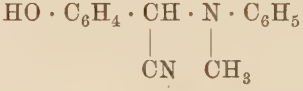
[1]) Ber. 35, 3351 (1902).

Unter Annahme, dass dieses Öl das gewünschte Cyanhydrin:



darstellte,[1]) wurde darauf unter Erwärmen auf dem Wasserbade die entsprechende Menge Monomethylanilin einwirken gelassen. Es trat sofort Reaktion ein, auffallenderweise aber nicht unter Bildung eines dem Produkt von Sachs und Goldmann analogen farblosen Körpers, sondern unter Ausscheidung einer krystallinischen gelbroten Substanz, deren Menge sich beim Anrühren mit Alkohol stark vermehrte. Das gelbrote abgesaugte Produkt war in Benzol und Essigester leicht löslich, in Alkohol dagegen sehr schwer. Aus der alkoholischen Lösung krystallisiert es in ziegelroten Nadeln vom Schmelzpunkt 163°.

Die Analyse bestätigte, dass das erhaltene Produkt nicht das gewünschte methylierte Hydrocyansalicylidenanilin:



darstellt, wie das ja auch von vornherein aus seiner Farbe zu schliessen war. Eine weitere Untersuchung wurde unterlassen, da sie von dem eigentlichen Ziel zu weit abgeführt hätte.

Analyse.

I. 0,2086 g Substanz gaben 0,5902 g CO_2 und 0,1109 g H_2O,
0,1117 g Substanz gaben bei 24,5° und 723,5 mm 9,0 ccm N.

II. 0,1514 g Substanz gaben 0,4283 g CO_2 und 0,0766 g H_2O,
0,1031 g Substanz gaben bei 24° und 719 mm 8,0 ccm N.

III. 0,1050 g Substanz gaben bei 26° und 722 mm 8,0 ccm N.

---

[1]) Vergl. Tiemann, Ber. 14, 1965 (1881).

Gefunden:

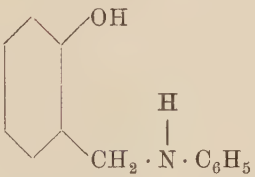
C =	77,16%	77,13%	—
H =	5,95%	5,66%	—
N =	8,59%	8,22%	8,11%.

Die Formel für Methyl-α-cyanooxybenzylanilin erfordert die Zahlen $C_{15}H_{14}N_2O$:

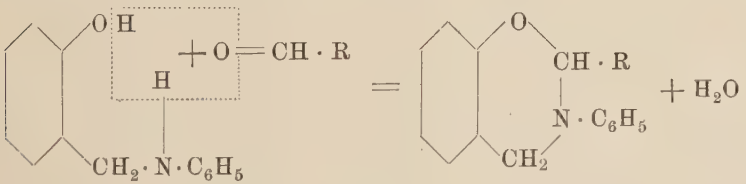
C = 75,63%
H = 5,88%
N = 11,76%.

Versuch Orthooxybenzylanilin mit aromatischen Aldehyden zu kondensieren.

Da nach der Synthese und dem Verhalten des Schwabschen Körpers nicht zu zweifeln ist, dass die Hydroxylgruppe und der Imidowasserstoff des Hydrocyansalicylidenanilins bei der Bildung des Metoxazinringes nötig sind, lag der Schluss nahe, dass das von O. Emmerich[1]) dargestellte reduzierte Salicylidenanilin:



sich ebenfalls mit aromatischen Aldehyden zu einem Phenylmetoxazin im Sinne der Gleichung:



kondensieren lassen würde. Die Kondensationsversuche, die mit Oxybenzylanilin und Benzaldehyd oder Salicylaldehyd unter An-

[1]) Ann. 241, 344 (1887).

wendung von alkoholischem Kali ausgeführt wurden, waren indessen ergebnislos. Es trat vielmehr überhaupt keine Reaktion ein. Auch Anwendung anderer Kondensationsmittel und anderer Versuchsbedingungen führten zu keinem Ziel. Die betreffenden Kondensationsversuche wurden mit Natriumäthylat, mit wasserfreiem Natriumacetat unter Erhitzen am Rückflusskühler, sowie mit wasserfreiem Kaliumacetat unter Erhitzen im geschlossenen Rohr bis auf 200° ausgeführt.

Aus diesen negativen Ergebnissen geht hervor, dass die Nitrilgruppe des Hydrocyansalicylidenanilins indirekt eine Rolle spielt. Nur bei Anwesenheit dieser negativen Gruppe scheint eine Kondensation zu einem Phenylmetoxazin stattzufinden; denn auch das Säureamid konnte, wie schon pag. 21 erwähnt wurde, mit aromatischen Aldehyden nicht kondensiert werden.

Leider gelang es nicht, die Nitrilgruppe nachzuweisen. Bei Versuchen, eine Verseifung zu erzielen, trat entweder Verharzung ein, wie bei Anwendung von konzentrierter Schwefelsäure oder alkoholischem Kali, oder es fand überhaupt keine Einwirkung statt, wie bei Anwendung von Wasserstoffsuperoxyd,[1]) oder gelbem Schwefelammonium.[2]) Auch Versuche mit Hydroxylamin, ein Amidoxim zu erhalten,[3]) gelangen nicht; desgleichen Versuche, die Nitrilgruppe mit Natrium und Amylalkohol zu reduzieren.

Trotz dieser Misserfolge kann jedoch die Existenz der Nitrilgruppe im Schwabschen Körper nicht bezweifelt werden. Ihre Annahme erscheint einerseits gestützt durch die Bildung von Orthooxybenzylanilinkarbonamid:

$$HO \cdot C_6H_4 \cdot \underset{\displaystyle O=\overset{|}{C}\cdot NH_2}{CH} \cdot NH \cdot C_6H_5$$ [4])

bei der Spaltung des Schwabschen Körpers mit konzentrierter Salzsäure, andererseits durch die ganze Reihe von Tatsachen, durch

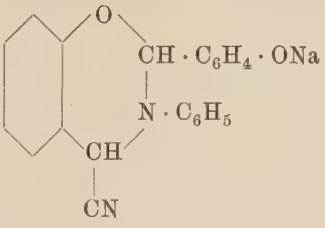
[1]) Br. Radziszewski, Ber. 18, 355 (1885).
[2]) Joh. Rud. Geigy, Pat. Nr. 113978.
[3]) E. Nordmann, Ber. 17, 2746 (1884).
[4]) Vergl. pag. 17.

welche ausserdem noch die Konstitution des Schwabschen Körpers begründet worden ist.[1])

Derivate des μ-Orthooxyphenyl-N-phenyl-α-cyano-βγ-phenyldihydrometoxazins.

Bei der Betrachtung der Konstitutionsformel des μ-Orthooxyphenyl-N-phenyl-α-cyano-βγ-phenyldihydrometoxazins ergibt sich, dass dasselbe nur eine Hydroxylgruppe enthält. In der Tat erhielt ich bei der Einwirkung von überschüssiger Natronlauge überschüssigem Benzoylchlorid und Benzolsulfochlorid die entsprechenden Monoverbindungen.

Darstellung des Natriumsalzes.



5 g Schwabscher Körper wurden in Äther gelöst und diese Lösung mit 10%iger Natronlauge kräftig geschüttelt. Nach kurzer Zeit schied sich ein gelbes, seidenglänzendes Produkt ab, welches das Natriumsalz darstellte.

Dieses Salz zersetzt sich leicht an der Luft; durch Wasser wird es in das Ausgangsprodukt und Natronlauge gespalten. Auch bei Versuchen, es umzukrystallisieren, trat Zersetzung ein. Aus diesem Grunde musste das frisch dargestellte und mit Äther-Alkohol ausgewaschene Rohprodukt, das bei 249° schmolz, der Natriumbestimmung unterworfen werden:

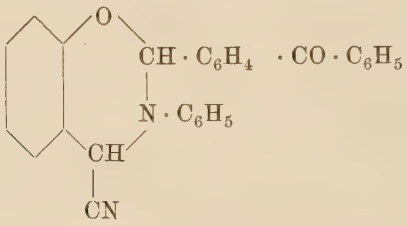
I. 0,5228 g Substanz, mit konzentrierter Schwefelsäure abgeraucht, ergaben 0,1059 g Na_2SO_4.

II. 0,3397 g Substanz ergaben 0,0640 g Na_2SO_4.

[1]) Vergl. pag. 22—27.

Gefunden:		Berechnet auf $C_{21}H_{15}N_2O_2Na$:
I.	II.	
Na = 6,57 %	6,11 %	Na = 6,57 %.

Darstellung der Benzoylverbindung.



Die Benzoylverbindung wurde nach der von Schotten-Baumann angegebenen Methode gewonnen:

5 g Schwabscher Körper wurden in Äther gelöst, 10 %ige Natronlauge zugegeben und unter Schütteln 6 g Benzoylchlorid tropfenweise zugesetzt. Die Benzoylverbindung scheidet sich als gelber Körper ab. Dieser wurde abfiltriert, mit Alkohol gedeckt und nach dem Auswaschen mit heissem Wasser auf dem Tonteller getrocknet.

Die Benzoylverbindung ist in Alkohol sehr schwer, in Essigäther schwer, in Chloroform und Benzol sehr leicht löslich. Aus Alkohol umkrystallisiert schmolz das Produkt bei 188°.

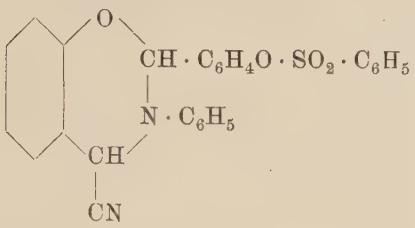
Die Analyse des im Exsiccator getrockneten Produktes lieferte folgende Werte:

I. 0,1071 g Substanz gaben 0,3058 g CO_2 und 0,0481 g H_2O, 0,1537 g Substanz gaben bei 20,2° und 712 mm 9,4 ccm N.

II. 0,1638 g Substanz gaben bei 18,5° und 717,5 mm 9,8 ccm N.

Gefunden:		Berechnet auf $C_{28}H_{20}N_2O_3$:
I.	II.	
C = 77,87 %	—	C = 77,78 %
H = 5,02 %	—	H = 4,63 %
N = 6,51 %	6,46 %	N = 6,48 %.

Darstellung der Benzoylsulfoverbindung.



Bei der Darstellung dieses Derivates wurde analog verfahren wie bei der Gewinnung der Benzoylverbindung.

Das Produkt ist in Benzol, Chloroform, Aceton, Pyridin sehr leicht löslich, in Methyl- und Äthylalkohol schwer, in Petroläther sehr schwer. Aus Alkohol krystallisiert es in büschelig verwachsenen seidenglänzenden Nadeln vom Schmelzpunkt 162°.

Die Analyse lieferte folgende Resultate:

I. 0,2039 g Substanz gaben 0,5187 g CO_2 und 0,0790 g H_2O, 0,1847 g Substanz gaben bei 19,2° und 723,2 mm 10,6 ccm N.

II. 0,1847 g Substanz gaben 0,4708 g CO_2 und 0,0775 g H_2O, 0,1829 g Substanz gaben bei 20,5° und 723 mm 10,5 ccm N.

Schwefelbestimmung:

0,2211 g Substanz gaben 0,1129 g $BaSO_4$.

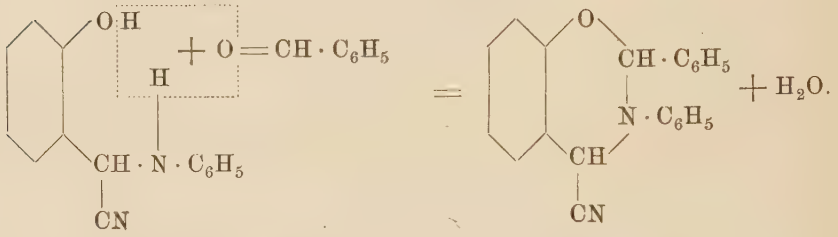
Gefunden:		Berechnet auf $C_{27}H_{20}N_2O_4S$:
I.	II.	
C = 69,38 %	69,52 %	C = 69,23 %
H = 4,33 %	4,69 %	H = 4,27 %
N = 6,26 %	6,25 %	N = 5,96 %
S = 7,01 %	—	S = 6,83 %.

Kondensation von Hydrocyansalicylidenanilin mit Benzaldehyd.

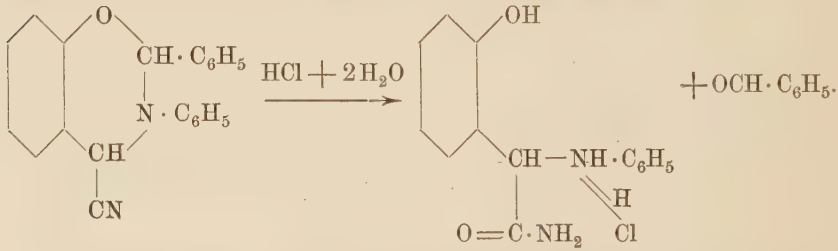
Zum Beweise, dass die Synthese des Schwabschen Körpers eine allgemeine Reaktion von Hydrocyansalicylidenanilin mit (aromatischen) Aldehyden darstellt, kondensierte ich das Nitril des Salicylidenanilins mit Benzaldehyd.

10 g Nitril und 4,8 g Benzaldehyd wurden in Alkohol gelöst und diese Lösung mit 2,4 g Kali in der Schüttelmaschine geschüttelt. Nach Verlauf einiger Stunden hatte sich ein gelber Körper abgeschieden, der abgesaugt, mit Alkohol gedeckt und mit heissem Wasser gewaschen wurde. Aus Alkohol krystallisiert das Produkt in gelben Nadeln vom Schmelzpunkt 138°.

Die Synthese wird durch folgende Formel veranschaulicht:



Die Spaltung dieses Phenylmetoxazins liefert Benzaldehyd und das salzsaure Salz des Oxybenzylanilinkarbonamids, welches schon bei der Spaltung des Schwabschen Körpers erhalten wurde:



Das aus Alkohol umkrystallisierte salzsaure Salz des Säureamids schmolz bei 183°, die daraus dargestellte freie Base bei 126,5°. Das Spaltprodukt ist somit mit dem früher erhaltenen Säureamid identisch. Der Benzaldehyd wurde durch die Darstellung seines Phenylhydrazons vom Schmelzpunkt 156° charakterisiert.

Die Elementaranalyse lieferte folgende Resultate:

I. 0,1199 g Substanz gaben 0,3569 g CO_2 und 0,0556 g H_2O,
0,1117 g Substanz gaben bei 21,5° und 722,5 mm 9,4 ccm N.

II. 0,1830 g Substanz gaben bei 16,2° und 720,0 mm 14,8 ccm N.

Gefunden:		Berechnet auf $C_{21}H_{16}N_2O$:
I.	II.	
C = 81,19 %	—	C = 80,77 %
H = 5,18 %	—	H = 5,13 %
N = 9,09 %	8,87 %	N = 8,97 %.

Die Versuche dieses μ-Phenyl-N-phenyl-α-cyano-βγ-phenyldihydrometoxazin zu benzoylieren, mussten nach der angegebenen Struktur misslingen, was auch in der Tat der Fall war.

Im Anschlusse daran versuchte ich auch noch den Brückensauerstoff in diesem Phenylmetoxazin durch die NH-Gruppe zu ersetzen. Das Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak im Rohr bis auf 100° hatte jedoch keinen Erfolg. Aus der ammoniakalisch-alkoholischen Lösung konnte nur ein harziges Produkt isoliert werden, aus welchem eine krystallisierbare Substanz nicht zu erhalten war.

Über einige neue Derivate, welche bei Abänderung der ursprünglichen Darstellungsweise des μ-Orthooxyphenyl-N-phenyl-α-cyano-βγ-phenyldihydrometoxazins beobachtet wurden.

Die vielen Versuche, welche zur Aufklärung der Konstitution des Schwabschen Körpers angestellt wurden, führten zur Entdeckung einiger neuer Kondensations- bezw. Umlagerungsprodukte, welche ich im folgenden noch erwähnen möchte.

Während der Untersuchungen über den Einfluss des Cyankaliums bei der Darstellung des Schwabschen Körpers wurde, wie schon pag. 14 angegeben, stets beobachtet, dass bei der Einwirkung von 1 Molekül Salicylidenanilin und 1 Molekül Cyankalium ein gelbes Produkt entsteht, welches zwischen 135°—137° schmilzt und bei dieser Temperatur Blausäure abspaltet.

Zur näheren Untersuchung wurde das Produkt nochmals auf folgende Weise dargestellt:

10 g Salicylidenanilin (1 Mol.) wurden bei 40° in Alkohol gelöst und diese Lösung mit einer konzentriert-wässerigen Lösung von 3,4 g Cyankalium (etwas über 1 Mol.) kräftig geschüttelt. Nach kurzer Zeit hatte sich ein gelbes, krystallinisches Produkt abgeschieden, das abgesaugt, mit wenig Alkohol gedeckt und mit kaltem Wasser gewaschen wurde. Die Ausbeute an diesem Produkt betrug 8—9 g.

Das Produkt ist in Alkohol, Benzol, Essigäther, Aceton leicht löslich. Aus Alkohol krystallisiert es in derben Prismen, welche eine Längsstreifung aufweisen. Zwischen 135°—137° schmilzt das Produkt unter Blausäureabspaltung. Ein konstanter Schmelzpunkt konnte wegen der äusserst leichten Blausäureabspaltung, die oft schon während des Umkrystallisierens eintritt, nicht erreicht werden.

Aus letzterem Grunde ist ein allzulanges Kochen der alkoholischen Lösung zu vermeiden.

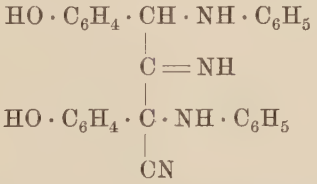
Die Analyse des im Exsiccator getrockneten Produktes ergab folgende Werte:

I. 0,1973 g Substanz gaben 0,5453 g CO_2 und 0,1008 g H_2O, 0,1958 g Substanz gaben bei 19° und 714,3 mm 22,4 ccm N.

II. 0,1875 g Substanz gaben 0,5202 g CO_2 und 0,0936 g H_2O, 0,2264 g Substanz gaben bei 19° und 714 mm 25,6 ccm N.

Gefunden:		Berechnet auf $C_{14}H_{12}N_2O$:
I.	II.	
C = 75,37 %	75,66 %	C = 75,00 %[1])
H = 5,71 %	5,58 %	H = 5,35 %
N = 12,57 %	12,42 %	N = 12,50 %

Nach diesen Zahlen hat das Produkt dieselbe empirische Zusammensetzung wie das Hydrocyansalicylidenanilin, und es lag daher die Vermutung nahe, dass man es hier vielleicht mit einem Dinitril von der Form:



zu tun habe, wie solche von E. v. Meyer[2]) dargestellt worden sind:

Die Molekulargewichtsbestimmung zeigte aber, dass das Produkt monomolekular ist. Wir haben es also mit einem Körper zu tun, dessen prozentuale und molekulare Zusammensetzung vollkommen mit dem Hydrocyansalicylidenanilin übereinstimmt.

---

[1]) Die etwas hohen Werte für C rühren von der leichten Zersetzung her, welche beim Umkrystallisieren eintritt.

[2]) Jour. f. pr. Ch.: 38, 337 (1888) und 39, 188 (1889).

Molekulargewichtsbestimmung.

a) Nach der Siedepunktsmethode mit Benzol als Lösungsmittel:

I. 1,4012 g Substanz brachten in 27,5488 g Benzol gelöst eine Erhöhung von 0,645° hervor;

II. 1,1628 g in 23,9372 g Benzol gelöst eine solche von 0,650°.

b) Nach der Gefrierpunktsmethode mit Benzol als Lösungsmittel (noch ausgeführt, da bei der Siedehitze geringe Zersetzung des Produktes eintritt):

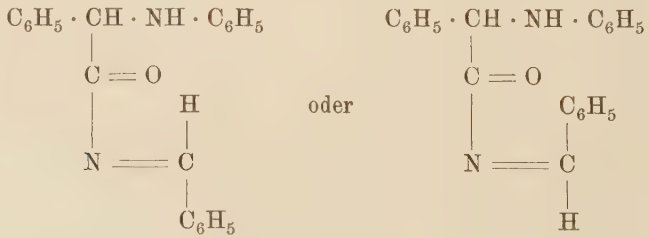
III. 0,1550 g Substanz in 25,8 g Benzol gelöst, brachten eine Depression von 0,145° hervor.

Gefunden:			Berechnet auf $C_{14}H_{12}N_2O$:
I.	II.	III.	
M = 211;	200;	207.	M = 224.

Weitere Bildungsweisen des gelben Produktes vom Schmelzpunkt 135°—137° und Eigenschaften desselben.

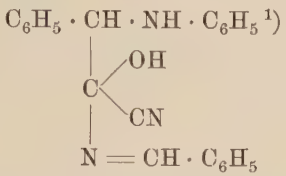
Die zur Aufklärung der Konstitution des Schwabschen Körpers in verschiedenen Richtungen angestellten Kondensationsversuche hatten das Ergebnis geliefert, dass Salicylidenanilin und dessen Nitril einerseits und Körper vom Typus des Benzylidenanilins andererseits sich gegen ein und dieselben Kondensationsmittel völlig verschieden verhalten und keine analogen Kondensationsprodukte ergeben.

W. v. Miller und Plöchl erhielten durch Kondensation von Benzaldehyd, Benzylidenanilin und Cyankalium die schon erwähnten, von ihnen für substituierte stereoisomere Säureamid von der Form:

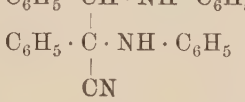


gehaltenen Körper.

Bei Anwendung von Benzaldehyd, Hydrocyanbenzylidenanilin und Cyankalium bildete sich nach diesen Autoren ein Nitril von der Struktur:



Durch Kondensation von Benzylidenanilin, Hydrocyanbenzylidenanilin und Cyankalium erhielt F. Flessa[2]) Dianilido-μ-cyanhydrobenzoin:



Das gleiche Produkt wurde von R. Bernhard[3]) durch Kondensation von Benzaldehyd, Anilin und Cyankalium gewonnen.

Überträgt man nun diese Kondensationsversuche auf die entsprechenden Abkömmlinge des Salicylaldehyds, z. B. auf Salicylidenanilin, Hydrocyansalicylidenanilin und Cyankalium, so bildet sich stets das gelbe Produkt vom Schmelzpunkt 135°—137°.

Bei Ausführung der Reaktion von Bernhard sind die Versuchsbedingungen streng einzuhalten, d. h. es muss auf 1 Molekül Aldehyd und 1 Molekül Anilin mindestens 1 Molekül Cyankalium einwirken; denn bei der Einwirkung geringerer Cyankaliummengen oder bei Änderung des molekularen Verhältnisses zwischen Anilin und Salicylaldehyd entsteht der Schwabsche Körper.[4])

Der Grund für den völlig anderen Verlauf der Kondensation ist bestimmt in der Hydroxylgruppe des Salicylaldehyds zu suchen. Wird nämlich der Wasserstoff der Hydroxylgruppe durch die Methylgruppe ersetzt, so verläuft, wie pag. 32 wahrscheinlich ge-

[1]) Ber. 29, 1732 und 1738 (1896).
[2]) Flessa, Dissertation, pag. 18.
[3]) Bernhard, Dissertation, pag. 10.
[4]) Siehe pag. 14 und 27.

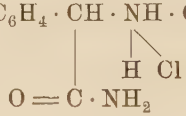
macht wurde, die Kondensation im Sinne der Reaktion von W. v. Miller und Plöchl.

Die eingehenden Untersuchungen zeigten, dass das gelbe Produkt zum Hydrocyansalicylidenanilin in nahen Beziehungen steht. Es lassen sich nämlich damit sämtliche Phenylmetoxazinreaktionen ausführen.

Beim Schütteln einer alkoholischen Lösung des Produktes mit der molekularen Menge Salicylaldehyd und alkoholischem Kali schied sich in ganz derselben Weise wie bei Anwendung von Hydrocyansalicylidenanilin der Schwabsche Körper ab.

Mit Benzaldehyd kondensierte sich das gelbe Produkt unter dem Einfluss von alkoholischem Kali zu μ-Phenyl-N-phenyl-α-cyano-βγ-phenyldihydrometoxazin.

Beim Schütteln der ätherischen Lösung des gelben Produktes mit konzentrierter Salzsäure bildet sich fast glatt das salzsaure Salz der Orthooxybenzylanilinkarbonamids:



Mit verdünnter Kalilauge gekocht, war Anilingeruch und Ammoniak bemerkbar; beim Versetzen der ausgekochten Probe mit verdünnter Schwefelsäure konnte ausserdem Salicylaldehydgeruch und Blausäure deutlich wahrgenommen werden. Das gleiche Verhalten zeigte Hydrocyansalicylidenanilin.

Um die nahen Beziehungen des gelben Körpers und des Hydrocyansalicylidenanilins zueinander noch deutlicher hervorzuheben, versuchte ich, das letztere in das gelbe Isomere überzuführen.

Diese Überführung gelang auch in allen versuchten Fällen und lieferte das gelbe Produkt in quantitativer Ausbeute. Als Isomerisationsmittel dienten ausser Cyankalium, Kaliumkarbonat und Natriumäthylat.

5 g Hydrocyansalicylidenanilin wurden in alkoholischer Lösung mit 1,5 g Cyankalium geschüttelt. Die zunächst fast farblose

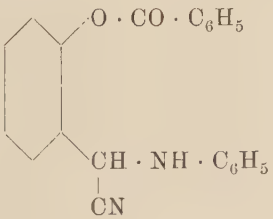
Lösung wird allmählich gelb und gelbrot und scheidet nach einiger Zeit ein gelbes krystallinisches Produkt vom Schmelzpunkt 135°—137° ab, welches der gewünschte Körper ist. Bei Anwendung von Natriumäthylat als Isomerisationsmittel genügt schon der Zusatz einiger Tropfen der alkoholischen Natriumäthylatlösung, um 5 g Hydrocyansalicylidenanilin in das isomere gelbe Produkt überzuführen.

Vergleich zwischen dem Hydrocyansalicylidenanilin und seinem gelben Isomeren.

Das Hydrocyansalicylidenanilin und sein Isomeres zeigen in ihrem Verhalten soviel Übereinstimmung, dass es von Wert ist, durch Vergleich auch die unterscheidenden Merkmale festzulegen.

Die ersten Unterschiede sind physikalischer Natur. Während das Hydrocyansalicylidenanilin rein weiss ist, zeigt das isomere Produkt gelbe Farbe; der Schmelzpunkt des ersteren liegt bei 115°, derjenige des gelben Isomeren bei 135°—137°. Die Versuche, ein Natriumsalz darzustellen, misslangen bei beiden Verbindungen. Es gelang aber, das Hydrocyansalicylidenanilin nach Schotten-Baumann zu benzoylieren.

Das Benzoylderivat schied sich erst beim Verdunsten des Äthers ab. Nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol erhält man ein weisses aus Nadeln bestehendes Produkt vom Schmelzpunkt 101,5°. Dieses Benzoylprodukt zeigt wie das Hydrocyanmethoxybenzylidenanilin[1]) grössere Beständigkeit als das Hydrocyansalicylidenanilin. Die Blausäureabspaltung des benzoylierten Hydrocyansalicylidenanilins:



beginnt erst bei 150°.

[1]) Vergl. pag. 31.

Die Elementaranalyse lieferte folgende Werte:

0,1324 g Substanz gaben 0,3735 g CO_2 und 0,0629 g H_2O,

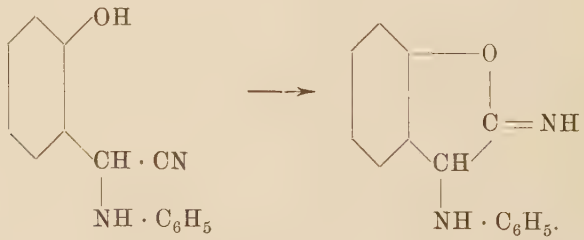
0,2118 g Substanz gaben bei 23,5° und 723 mm 17,0 ccm N.

Gefunden:	Berechnet auf $C_{21}H_{16}N_2O_2$:
C = 76,93%	C = 76,83%
H = 5,31%	H = 4,88%
N = 8,58%	N = 8,54%.

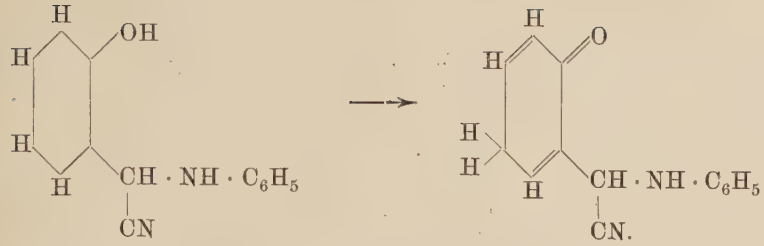
Die Benzoylierungsversuche mit dem gelben Produkt führten nicht in entsprechender Weise zu einem definierbaren Körper, vielmehr blieb stets beim Verdunsten des Alkohols ein harziges Produkt zurück.

Die Versuche, die gelbe Verbindung in das Hydrocyansalicylidenanilin zurückzuverwandeln, konnten nicht verwirklicht werden. Von Bedeutung ist es ferner, dass es auch nie gelang, das benzoylierte Hydrocyansalicylidenanilin in ein der gelben Verbindung analoges Produkt überzuführen.

Diese Tatsache spricht dafür, dass bei der Umwandlung des Hydrocyansalicylidenanilins in sein gelbes Isomere die Hydroxylgruppe eine Rolle spielt. Die bis jetzt aufgefundenen Beziehungen zwischen den beiden Isomeren lassen aber eine endgültige Aufstellung einer Strukturformel für das gelbe Produkt noch nicht zu. Vielleicht ist es möglich, dass das gelbe Produkt einen sehr metastabilen Ring aufweist, der im Sinne des folgenden Schemas sich bildet:



Eventuell wäre aber auch denkbar, dass bei der Umwandlung des Hydrocyansalicylidenanilins in sein Isomeres chinoide Bindung auftritt:



Durch eine derartige Annahme würde sich leicht die Gelbfärbung erklären lassen.

Kondensation von Salicylaldehyd, Anilin und Cyankalium in der Hitze.

R. Bernhard[1]) hat beobachtet, dass bei der Darstellung des Schwabschen Körpers sich aus der Mutterlauge bei längerem Stehen zwei neue Produkte abscheiden; eines, welches nur in geringer Ausbeute entsteht und nach Bernhard das Kalisalz einer organischen Säure ist, sodann ein zweites in grösserer Menge entstehendes Produkt, welches dunkelrote Krystalle bildet und einen Schmelzpunkt von 258° besitzt.

Das nähere Studium der Bildungsweise des roten Körpers lieferte das Ergebnis, dass derselbe nach sämtlichen Methoden, welche zur Darstellung des Schwabschen Körpers und zur Darstellung des gelben Isomeren des Hydrocyansalicylidenanilins führen, in mehr oder weniger guten Ausbeuten als Hauptprodukt entsteht, wenn die Kondensation unter längerem Kochen am Rückflusskühler ausgeführt wird.[2])

Durch folgendes einfache, schnelle Verfahren gelang es mir, den roten Körper in guter Ausbeute zu gewinnen:

10 g Salicylaldehyd und 8 g Anilin wurden in alkoholischer Lösung mit 2,5 g Cyankalium am Rückflusskühler 2—3 Stunden erhitzt. Die anfangs gelbrote Lösung färbte sich unter Auftreten von Ammoniak und Isonitril allmählich dunkel. Nach 2—3 Tagen

[1]) Bernhard, Dissertation, pag. 26.
[2]) Bernhard, Dissertation, pag. 26.

hatte sich aus der Lösung ein schmutzigrotes krystallinisches Produkt abgeschieden. Dieses wurde abgesaugt, mit Alkohol mehrere Male gedeckt, mit heissem Wasser gewaschen und getrocknet.

In den gewöhnlichen Lösungsmitteln, wie Alkohol, Äther, Essigäther, ist das Produkt sehr schwer löslich, etwas leichter in Benzol, leicht in Pyridin. Aus der Pyridinlösung krystallisiert es in zwei verschiedenen Krystallformen. Aus der konzentrierten Pyridinlösung entstehen in der Hauptsache augitähnliche Prismen mit stahlblauem Schimmer neben büschelförmig verwachsenen Nadeln; aus der mit Wasser verdünnten Lösung fällt der Körper hauptsächlich in Nadeln aus. In manchen Fällen wurde nur eine der beiden Ausbildungsformen erhalten. Prismen und Nadeln hatten den gleichen Schmelzpunkt und lieferten die gleichen Analysenresultate.

Zur Elementaranalyse wurde ein reines bei 150° getrocknetes Produkt verwendet. Dieselbe ergab folgende Werte:

I. Nadeln:
0,1397 g Substanz gaben 0,3861 g CO_2 und 0,0552 g H_2O,
0,1973 g Substanz gaben bei 18° und 716 mm 14,3 ccm N.

II. Prismen:
0,1810 g Substanz gaben 0,4987 g CO_2 und 0,0677 g H_2O,
0,2199 g Substanz gaben bei 18,3° und 717 mm 15,8 ccm N.

Gefunden:		
	I.	II.
C =	75,38 %	75,14 %
H =	4,42 %	4,18 %
N =	8,01 %	7,94 %.

Aus den gefundenen mittleren Werten berechnet sich folgende empirische Formel:

$$C_{23}H_{15}N_2O_3.$$

Dieselbe erfordert die Zahlen:

C = 75,20 %
H = 4,09 %
N = 7,63 %.

Molekulargewichtsbestimmung.

Diese Bestimmung wurde nach der Siedepunktsmethode von Landsberger ausgeführt. Als Lösungmittel wurde Benzol gewählt, da mir Pyridin in für die Molekulargewichtsbestimmung ausreichend reinem Zustand nicht zur Verfügung stand.

I. 0,3098 g Substanz brachten in 20,9102 g Benzol eine Erhöhung von 0,130° hervor;

II. 0,3145 g in 20,0855 g Benzol eine solche von 0,135° und

III. 0,3129 g in 21,8371 g Benzol eine Erhöhung von 0,125°.

Gefunden:			Berechnet auf $C_{23}H_{15}N_2O_3$:
I.	II.	III.	
M = 304;	310;	306.	M = 367.

Zur näheren Charakterisierung des Kondensationsproduktes wurde versucht, dasselbe zu acetylieren und zu benzoylieren. In beiden Fällen waren die Versuche von Erfolg begleitet.

Acetylderivat.

3 g Kondensationsprodukt wurden in Essigsäureanhydrid gelöst und die Acetylierung unter Zugabe eines Tropfens konzenzentrierter Schwefelsäure in der Siedehitze herbeigeführt. Sobald die rote Lösung in gelb umgeschlagen war und starke gelbgrüne Fluorescenz auftrat, war die Acetylierung vollendet. Nach dem Erkalten wurde das Reaktionsgemisch in verdünnte Natronlauge gegossen. Es schied sich hierbei ein harziges Produkt ab, das aber beim Anrühren mit Wasser krystallinisch wurde. Aus Alkohol krystallisiert das Acetylprodukt in seidenglänzenden hellgelben Nadeln vom Schmelzpunkt 195°. Die alkoholische Lösung zeigt prachtvolle gelbgrüne Fluorescenz.

Das bei 100° getrocknete Produkt wurde der Analyse unterworfen:

I. 0,1573 g Substanz gaben 0,4211 g C_2O und 0,0638 g H_2O, 0,1753 g Substanz gaben bei 18° und 717,3 mm 11,45 ccm N.

II. 0,1462 g Substanz gaben 0,3901 g CO_2 und 0,0587 g H_2O, 0,1737 g Substanz gaben bei 18,6° und 714 mm 11,40 ccm N.

Gefunden:		Berechnet auf $C_{25}H_{17}N_2O_4$:
I.	II.	
C = 73,01 %	72,77 %	C = 73,35 %
H = 4,54 %	4,49 %	H = 4,16 %
N = 7,23 %	7,22 %	N = 6,84 %.

Aus diesen Analysen geht hervor, dass nur eine acylierfähige Gruppe im roten Körper vorhanden ist. Dasselbe Ergebnis lieferte auch die Analyse des Benzoylderivats.

Benzoylderivat.

2 g des roten Körpers wurden am Rückflusskühler mit überschüssigem Benzoylchlorid eine Stunde lang erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde das Gemisch unter stetem Rühren in verdünnte Natronlauge gegossen. Die zuerst abgeschiedene harzige Masse wurde beim Anreiben allmählich krystallinisch. Nach dem Absaugen, Auswaschen mit warmen Wasser und Trocknen im Exsiccator wurde die Benzoylverbindung aus Amylalkohol umkrystallisiert. Das gelbbraune Produkt stellt mikroskopisch kleine verwachsene Gebilde vom Schmelzpunkt 227° dar. Die gelbrote amylalkoholische Lösung zeigt schwache gelbgrüne Fluorescenz.

Zur Analyse wurde ein bei 130° getrocknetes Produkt verwendet:

I. 0,1782 g Substanz gaben 0,4963 g CO_2 und 0,0691 g H_2O,
0,2273 g Substanz gaben bei 19° und 696,7 mm 12,8 ccm N.

II. 0,1913 g Substanz gaben 0,5350 g CO_2 und 0,0715 g H_2O.

Gefunden:		Berechnet auf $C_{30}H_{19}N_2O_4$:
I.	II.	
C = 75,96 %	76,27 %	C = 76,43 %
H = 4,34 %	4,18 %	H = 4,03 %
N = 6,03 %	—	N = 5,95 %.

Eigenschaften des roten Kondensationsproduktes und Versuche zur Ermittlung der Konstitution.

Der rote Körper zeichnet sich durch seine geringe Löslichkeit in den meisten Lösungsmitteln und durch seine grosse Beständigkeit gegen Hitze aus. Eine Probe im Reagenzglas erhitzt, schmilzt, siedet, und an den kälteren Stellen des Proberöhrchens scheidet sich der rote Körper in krystallinischer Form wieder ab, ohne dass die geringsten Zersetzungserscheinungen auftreten. Hinsichtlich der Bildungsweisen ist noch zu erwähnen, dass der Körper auch aus dem gelben Isomeren des Hydrocyansalicylidenanilins entsteht, wenn man das letztere in methylalkoholischer Lösung längere Zeit am Rückflusskühler erhitzt. Beim allmählichen Verdunsten der jetzt ganz dunkel gefärbten Lösung scheidet er sich daraus neben viel Harz in geringer Menge ab.

Zur Ermittlung der Konstitution wurden die nächsten Versuche darauf gerichtet, ein Analogon des roten Körpers zu gewinnen. Diese Versuche scheiterten jedoch.

Hydrocyansalicylidenanilin mit Benzaldehyd in der Hitze bei Gegenwart von alkoholischem Kali kondensiert, lieferte nur den roten Körper vom Schmelzpunkt 258° in geringer Ausbeute. Hydrocyanbenzylidenanilin ergab mit Salicylaldehyd gar kein fassbares Produkt.

Ein Versuch, den roten Körper durch Säuren aufzuspalten, war ebenfalls erfolglos. Gegen Säuren ist der Körper äusserst beständig. In konzentrierter Schwefelsäure löst er sich mit dunkelroter Farbe. Achstündiges Erhitzen am Rückflusskühler mit konzentrierter Salzsäure brachte nicht die geringsten Veränderungen hervor. Selbst beim Erhitzen im Rohr auf 165° war ausser geringem Phenolgeruch keine weitere Zersetzung bemerkbar.

Gegen Ätzalkalien ist der rote Körper äusserst unbeständig. Durch Kochen mit verdünnter Natronlauge am Rückflusskühler trat vollständige Zersetzung ein. Man bemerkte zuerst den Geruch nach Isonitrilen und dann Anilin, welches ausserdem durch die

Chlorkalkreaktion nachgewiesen wurde. Beim Ansäuern der alkalischen Flüssigkeit war Geruch nach phenolartigen Körpern bemerkbar. Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak im Rohr auf 160° führte zu keinem fassbaren Produkt.

Da das rote Produkt in eine Monoacetyl- und Monobenzoylverbindung übergeführt werden konnte, muss der Körper eine Hydroxylgruppe oder eine Imidogruppe enthalten. Es gelang aber weder der Nachweis der Hydroxylgruppe mittels Phenylcyanat, noch der Nachweis der Imidogruppe durch den Versuch eine Nitrosoverbindung herzustellen. Bei der Destillation des roten Körpers mit Zinkstaub entstand als Hauptprodukt Anilin neben phenolartigen Derivaten.

Alle Versuche, einerseits ein Analogon des roten Körpers zu gewinnen, andererseits ein fassbares Spaltungsprodukt, das auf die Struktur einen Schluss ziehen lässt, zu erhalten, misslangen also.

Aus Zeitmangel ist es mir nicht mehr möglich, durch weitere Versuche die Struktur aufzuklären. Die weitere Untersuchung des roten Körpers und ebenso des oben beschriebenen, mit Hydrocyansalicylidenanilin isomeren Produktes wird Gegenstand einer neuen Arbeit werden.